

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年10月28日 (28.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/092839 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>:

G03F 7/085, 7/022

(74)代理人: 鎌尾 宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル2階 むつみ国際特許事務所 千代田オフィス Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/004920

(22)国際出願日:

2004年4月5日 (05.04.2004)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2003-107191 2003年4月11日 (11.04.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド(CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH4132 ムッテンツ 1 ロートハウスシュトラーセ 61 Muttenz (CH).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 武田 貴志 (TAKEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 小林 聰 (KOBAYASHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 申東明 (SHIN, Dong-Myung) [KR/KR]; 456840 京畿道安城市薇陽面保體里325-25 クラリアントAZ (コリア) リミテッド内 Kyungki-do (KR).

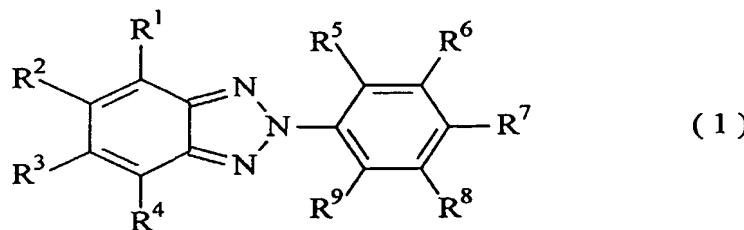
(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[統葉有]

(54) Title: SUBSTRATE ADHESION IMPROVER FOR PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54)発明の名称: 感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤及びそれを含有する感光性樹脂組成物



WO 2004/092839 A1

(57) Abstract: An adhesion improver for photosensitive resin compositions which comprises an N-phenyl-2H-benzotriazole compound represented by the following general formula (1). This improver is added to, for example, a photosensitive resin composition comprising an alkali-soluble resin and a photosensitizer. (In the formula (I), R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> each independently represents hydrogen, halogeno, or C<sub>1-5</sub> alkyl; and R<sup>5</sup> to R<sup>9</sup> each independently represents hydrogen, hydroxy, C<sub>1-10</sub> alkyl, aryl, C<sub>7-12</sub> aralkyl, -R<sup>10</sup>COOR<sup>11</sup>, or -R<sup>10</sup>CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, provided that at least either of R<sup>5</sup> and R<sup>9</sup> represents hydroxy, R<sup>10</sup> represents C<sub>2-5</sub> alkylene, R<sup>11</sup> represents C<sub>1-8</sub> alkyl, and n is an integer of 2 to 20.)

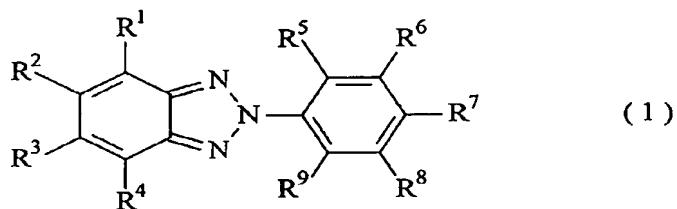
[統葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

下記一般式(1)で示される、N-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物からなる感光性樹脂組成物用密着性向上剤。これは、例えばアルカリ可溶性樹脂と感光剤を含む感光性樹脂組成物に添加される。



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子またはC<sub>1～5</sub>のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>～R<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原子、水酸基、C<sub>1～10</sub>のアルキル基、アリール基、C<sub>7～12</sub>のアラルキル基、-R<sup>10</sup>COOR<sup>11</sup>、または-R<sup>10</sup>CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OHで、かつR<sup>5</sup>およびR<sup>9</sup>の少なくともいずれかが水酸基である基を表し、R<sup>10</sup>はC<sub>2～5</sub>のアルキレン基を表し、R<sup>11</sup>はC<sub>1～8</sub>のアルキル基を表し、nは2～20の整数を表す。)

## 明細書

## 感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤及びそれを含有する感光性樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤及びこの感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤を含有する感光性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体集積回路素子、液晶表示素子等のフラット・パネル・ディスプレー（F P D）製造などにおいて、シリコン基板、ガラス基板や、これら基板上にモリブデン（M o）などの金属膜や金属酸化膜、非金属酸化膜などを有する基板に対する感光性樹脂組成物の密着性を改善するために用いられる密着性向上剤及びこの密着性向上剤を含有する感光性樹脂組成物に関する。

15

## 背景技術

I C や L S I などの半導体集積回路素子、カラーフィルター、液晶表示素子などのフラット・パネル・ディスプレー（F P D）製造などにおいては、従来から微細加工を行なうためにリソグラフィー技術が用いられている。近年では、これら微細加工には、サブミクロンあるいはさらにクオーターミクロンオーダーでの微細加工が要求され、これを可能にするリソグラフィー技術の開発が進められている。

ところで、このようなリソグラフィー技術においては、通常次のような方法により基板上にレジストパターンが形成される。すなわち、まず、基板上に必要に応じ反射防止膜が形成された後、ポジ型あるいはネガ型の感光性樹脂組成物が塗布され、加熱処理（プリベーク）されてフォト

レジスト膜が形成される。その後、このフォトレジスト膜は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の各種放射線によりパターン露光された後現像されて、レジストパターンが形成される。上記感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、スピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、ドクターコート法、浸漬塗布法、スリットコート法など種々の方法が用いられている。

こうして得られたレジストパターンは、エッチングやイオン注入の際のマスクとして用いられる他、カラーフィルターの製造においては、フィルター形成材料としても利用される。レジスト素材としては、半導体集積回路素子の製造においては、ポジ型の感光性樹脂組成物が多く利用され、その塗布方法としてはスピンドルコート法が多く用いられている。また、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（F P D）の製造においても、レジスト材料としてポジ型の感光性樹脂組成物が多く用いられている。

ところで、従来から、I C や L S I などの半導体デバイス、薄膜トランジスタ（T F T）、あるいは液晶表示素子などの製造プロセスにおいては、基板としてシリコン基板やガラス基板が用いられている。そしてこれらの基板には、必要に応じ、更に金属膜、非金属膜、金属酸化膜、非金属酸化膜なども設けられている。これら基板上に設けられる膜を具体的に例示すると、アモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、窒化シリコン膜、シリコン酸化膜、インジウム錫酸化物（I T O）、酸化錫、A l、T a、M o、C r などである。これらの膜は、C V D、スパッタリング、真空蒸着、熱酸化法などの方法により設けられる。感光性樹脂組成物は、基板材料、基板膜材料を含むこれら基板材上に塗布され、基板上にレジストパターンが形成される。得られたレジストパターンは、例えば保護膜（マスク）として用いられ、ドライエッティングあるいはウエ

ットエッチングにより、基板に微細凹凸パターンが形成される。

上記のごときフォトエッチング法では、基板上の金属膜などを精度良くエッチングするためには、塗布される感光性樹脂組成物や形成されたレジストパターンと基板との密着性が重要であることが知られている。

なぜなら、感光性樹脂組成物と基板との密着性が良好でないと、感光性樹脂組成物を塗布して形成されたフォトレジスト膜をパターン露光し、現像する際に、形成されたレジストパターンの倒れや剥れが起きる。またレジストパターンと基板との密着性が良好でないと、エッチング時にもパターン倒れやパターン剥れが起きることもある。このようなパターン倒れやパターン剥れが起ると、エッチングにより形成された配線に、配線の切断や短絡などの欠陥が生じるなどして、量産プロセスでの歩留まりが低下するという問題が生じる。このような感光性樹脂組成物の基板に対する密着性の欠如に起因するパターン欠陥は、感光性樹脂組成物が塗布される膜がM<sub>o</sub>膜やTa膜である場合に特に起こり易い。

このような感光性樹脂組成物と基板との密着性を改善するために、従来密着性向上剤を感光性樹脂組成物に添加することが知られている。これら密着性向上剤による感光性樹脂の密着性の改善の例としては、例えば、ベンゾイミダゾール類やポリベンゾイミダゾールをポジ型フォトレジスト組成物に配合することにより、ポジ型フォトレジスト組成物と基板との密着性を向上させること（例えば、特開平6-27657号公報参照）や、特定のベンゾトリアゾール類をポジ型またはネガ型フォトレジスト組成物中に含有させることにより、ポジ型またはネガ型フォトレジスト組成物と基板との密着性を向上させること（例えば、特開2000-171968号公報、特開平8-339087号公報参照）などが知られている。しかしながら何れの場合も、フォトレジスト組成物の保存安定性が損なわれるとか、厳しい条件下での密着性が十分でないなど

の問題があり、更なる改善が求められているのが現状である。

本発明は、上記のごとき従来の問題を有さない感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤、及びそれを含有する感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

すなわち、本発明の目的は、感光性樹脂組成物に添加された場合、添加された感光性樹脂組成物の保存安定性の低下がなく、しかも基板との密着性付与能が極めて優れた感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤を提供することである。

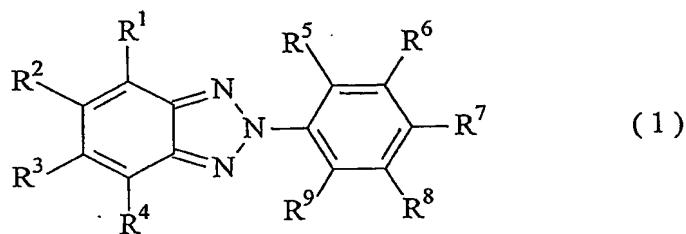
また、本発明の他の目的は、上記感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤を含有する、優れた基板との密着性を有する感光性樹脂組成物を提供することである。

更に、本発明の更に他の目的は、現像あるいはエッチング時に、基板となる金属、非金属、金属酸化膜及び非金属酸化膜などとの密着性が良好で、精度良くエッチング加工を行うことができ、また量産歩留まり向上に寄与することのできる感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤、及びそれを含有する感光性樹脂組成物を提供することである。

## 発明の開示

本発明者らは、銳意研究、検討を重ねた結果、N-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物を感光性樹脂組成物の基板密着性向上剤として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物からなる感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤に関する。



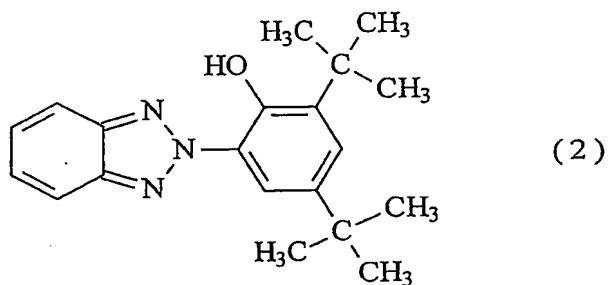
(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子またはC<sub>1～5</sub>のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>～R<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原子、水酸基、C<sub>1～10</sub>のアルキル基、アリール基、C<sub>7～12</sub>のアラルキル基、-R<sup>10</sup>COOR<sup>11</sup>、または-R<sup>10</sup>CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OHで、かつR<sup>5</sup>およびR<sup>9</sup>の少なくともいずれかが水酸基である基を表し、R<sup>10</sup>はC<sub>2～5</sub>のアルキレン基を表し、R<sup>11</sup>はC<sub>1～8</sub>のアルキル基を表し、nは2～20の整数を表す。)

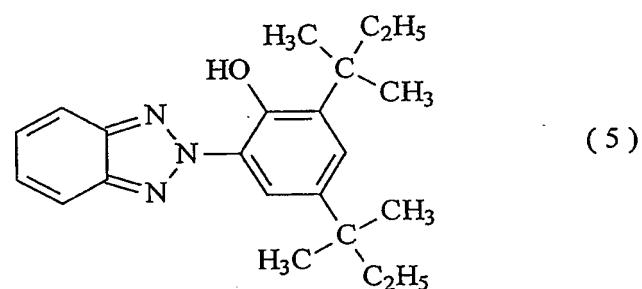
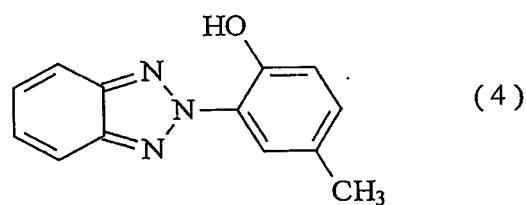
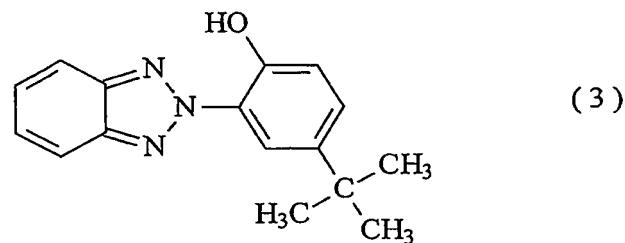
また、本発明は、上記一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂及び感光剤を含有する感光性樹脂組成物に関する。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

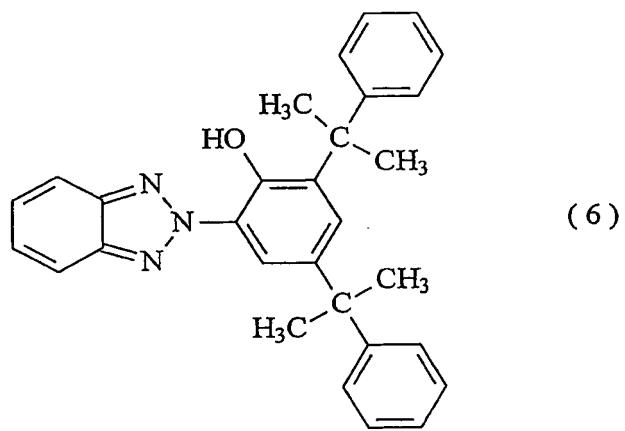
本発明の感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤は、前記一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物であれば特に制限はない。これら一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物は、公知の製造法にしたがって製造することができる。一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物としては、例えば、下記式(2)で表される2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、式(3)で表される2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、式(4)で表される2-(2H-ベ

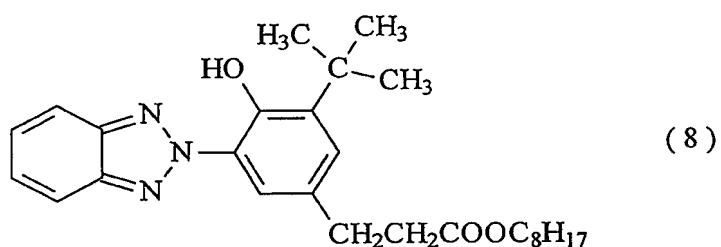
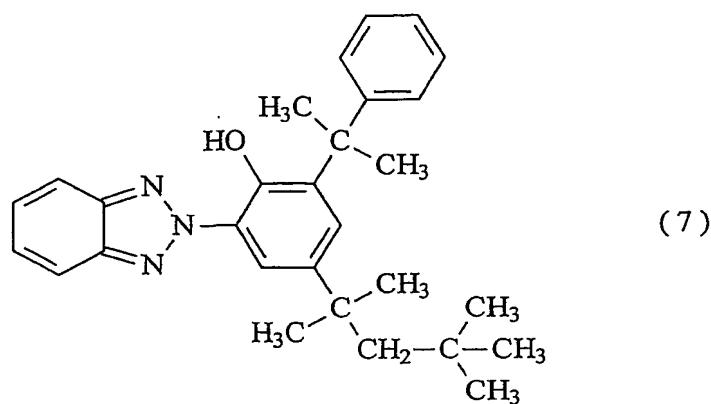
ンゾトリアゾール-2-イル) - p-クレゾール、式(5)で表される  
 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ジ-*t*-ペン  
 チルフェノール、式(6)で表される2-(2H-ベンゾトリアゾール  
 -2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェ  
 ノール、式(7)で表される2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)  
 -6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1, 1, 3,  
 3,-テトラメチルブチル)フェノール、式(8)で表される如きベン  
 ゼンプロピオニ酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5  
 -(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ-, C<sub>7-9</sub>-一分岐また  
 は直鎖アルキルエステル、式(9)で表される如きα-[3-[3-(2  
 H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1, 1-ジメチルエチル)  
 -4-ヒドロキシフェニル]-1-オキソプロピル]-ω-ヒドロキシ  
 ポリ(オキソ-1, 2-エタンジイル)、式(10)で表されるオクチル  
 -3-[3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベ  
 ンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートなどが挙げら  
 れる。



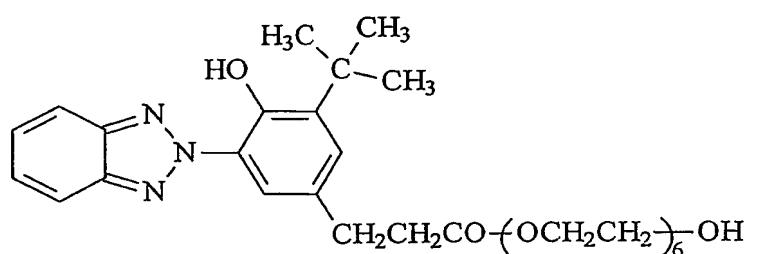


5

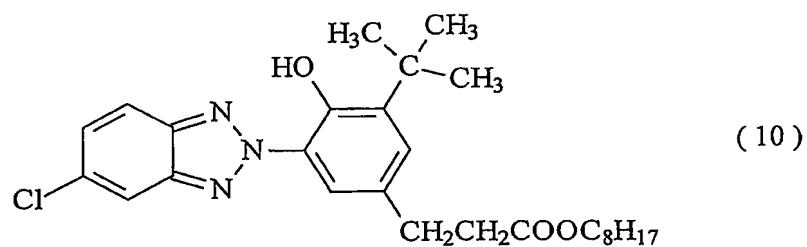




(9)



5



これら化合物の内、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールは、例えばランカスター社(英國)から市販されており、容易に市場で入手可能であるとともに、優れた密着性向上特性を示し、このため本発明の感光性樹脂組成物用密着性向上剤として好ましい化合物である。

本発明の感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤の添加量は、通常、感光性樹脂組成物の樹脂固形分に対して10~50,000 ppmであり、好ましくは、100~5,000 ppmである。感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤の添加量が10 ppmより少ないと、密着性向上効果が発揮されず、他方添加量が50,000 ppmより多いと現像不良に起因するパターン形成不良、感度低下、昇華物発生等の問題が発生する。

N-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物が、感光性樹脂組成物、特にアルカリ可溶性樹脂と感光剤からなる感光性樹脂組成物に添加された場合に、従来の密着性向上剤に比べ優れた特性を示すのは、次のような理由によると推察される。しかし、本発明がこれにより何ら限定されるものではない。

すなわち、N-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物は、金属膜や酸化膜に対して親和性のある窒素を含有している。また、これら窒素上の非共有電子対は、その芳香環構造や結合しているフェニル基により、類似のイミダゾール、イミダゾリンなどの窒素複素環化合物の中でも非常に活性が高いものと思われる。このように、N-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物は活性の高い窒素を3個有しており、構造上窒素原子を2個或いは4個含有する他の化合物と比べた場合よりバランスが良いものである。さらに、フェニル基置換により、類似のベンゾトリアゾール化合物と比較して、ベースポリマーとの親和性が高く、したがってN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物は、金属膜あ

るいは酸化膜側並びにベースポリマー側の両方に対し親和性を有する。これらのことから、一般式（1）で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物を感光性樹脂組成物に添加することにより、感光性樹脂組成物と金属膜並びに酸化膜との密着性が向上するものと思われる。  
5 る。

一方、本発明の感光性樹脂組成物のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、フェノール性水酸基を有するビニル重合体、カルボキシル基を有するビニル重合体などが挙げられ、ノボラック樹脂が好ましいものである。アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを重縮合することによって得られるノボラック型のフェノール樹脂である。  
10

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾール及びm-クレゾールなどのクレゾール類；3, 5-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノールなどのキシレノール類；2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノールなどのトリメチルフェノール類；2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノールなどのt-ブチルフェノール類；2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2, 3-ジメトキシフェノール、2, 5-ジメトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノールなどのメトキシフェノール類；2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、3, 5-ジエチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、3, 4, 5-トリエチルフェノールなどのエチルフェノール類；o-クロロフェノール、m-

ークロロフェノール、pークロロフェノール、2, 3-ジクロロフェノールなどのクロロフェノール類；レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなどのレゾルシノール類；5-メチルカテコールなどのカテコール類；5-メチルピロガロールなどのピロガロール類；ビスフェノールA、B、C、D、E、Fなどのビスフェノール類；2, 6-ジメチロール-p-クレゾールなどのメチロール化クレゾール類； $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトールなどのナフトール類などを挙げることができる。これらは、単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの他、サリチルアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

一方、アルカリ可溶性ノボラック樹脂は、低分子量成分を分別除去したものであっても、低分子量成分を分別除去しないものであってもよい。ノボラック樹脂の低分子量成分を分別除去する方法としては、例えば、異なる溶解能を有する2種の溶剤中でノボラック樹脂を分別する液-液分別法や、低分子成分を遠心分離により除去する方法等を挙げができる。

また、感光剤としては、キノンジアジド基を含む感光剤が代表的なものとして挙げられる。キノンジアジド基を含む感光剤としては、従来キノンジアジドーノボラック系レジストで用いられている公知の感光剤のいずれのものをも用いることができる。このような感光剤としては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリド等のキノンジアジドスルホン酸ハライドと、これら酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物

とを反応させることによって得られた化合物が好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等が挙げられるが、特に水酸基が好適である。酸ハライドと縮合可能な水酸基を含む化合物としては、例えばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペントラヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシー-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2", 3", 4"-ペントラヒドロキシー-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。キノンジアジド基を含む感光剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部当たり、通常5～50重量部、好ましくは10～40重量部である。

本発明の感光性樹脂組成物の溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクton類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、*t*-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂、感光剤、一般式(1)で示されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物及び更に必要であれば他の添加剤を所定量溶剤に溶解し、必要に応じフィルターでろ過して製造される。こうして製造された感光性樹脂組成物は、半導体集積回路素子、カラーフィルター、液晶表示素子等のF P Dなどの製造のため基板上に塗布される。本発明の感光性樹脂組成物が塗布される基板としては、ガラス基板、シリコン基板など任意の基板が挙げられ、その大きさも任意の大きさであってよい。またこれら基板は、クロム膜、酸化ケイ素膜などの被膜が形成されたものであってよい。感光性樹脂組成物の基板への塗布は、例えば、スピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、ドクターコート法、浸漬塗布法、スリットコート法など従来知られた何れの方法であってもよい。感光性

樹脂組成物は基板に塗布された後プリベークされて、フォトレジスト膜が形成される。次いでフォトレジスト膜を従来公知あるいは周知の方法により露光、現像することにより、線幅のバラツキがなく、かつ形状の良好なレジストパターンが形成される。

上記現像の際に用いられる現像剤としては、従来感光性樹脂組成物の現像に用いられている任意の現像剤を用いることができる。好ましい現像剤としては、水酸化テトラアルキルアンモニウム、コリン、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属メタ珪酸塩（水和物）、アルカリ金属磷酸塩（水和物）、アンモニア水、アルキルアミン、アルカノールアミン、複素環式アミンなどのアルカリ性化合物の水溶液であるアルカリ現像液が挙げられ、特に好ましいアルカリ現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である。これらアルカリ現像液には、必要に応じ更にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶剤、あるいは界面活性剤が含まれていてもよい。アルカリ現像液により現像が行われた後には、通常水洗がなされる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例をもって更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で 15,000 のノボラック樹脂 100 重量部に対し、2,3,4,4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1,2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルフォニルクロライドとのエステル化物 15 重量部、フッ素系界面活性剤であるフロラード - 472（住友 3M 社製）を前記ノボラック樹脂に対し 300 ppm、さらに密着性向上剤として、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒ

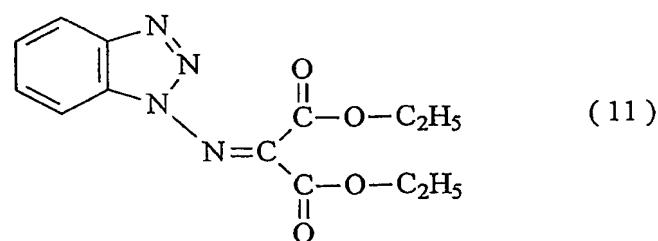
ドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールを前記ノボラック樹脂に対し 1, 000 p p m 添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解、攪拌した後、0.2 μm のフィルターでろ過して、感光性樹脂組成物を調製した。この組成物を M<sub>0</sub> (モリブデン) 膜を成膜した 4 インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100 °C、90 秒間ホットプレートにてベーク後、1.5 μm 厚のレジスト膜を得た。このレジスト膜にニコン社製ステッパー FX 604 F にてラインとスペース幅が 1 : 1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを用いて露光した後、クラリアントジャパン社製 AZ 300 MI F 現像液 (2.38 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) により、23 °C、80 秒間現像した。現像後、5 μm のライン・アンド・スペースが 1 : 1 に解像されている露光量を最適露光量とすると、最適露光量は 4.0 mJ / cm<sup>2</sup> であった。次に密着性の確認は、より厳しい状況下、すなわち最適露光量の 1.4 倍の露光量 (5.6 mJ / cm<sup>2</sup>) で、5 μm、4 μm 及び 3 μm のライン・アンド・スペースのパターンを観察することにより行い、パターン剥れのないものを○、パターンが一部剥がれているものを△、全パターンが剥がれているものを×として評価し、表 1 の結果を得た。

#### 比較例 1

密着性向上剤を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

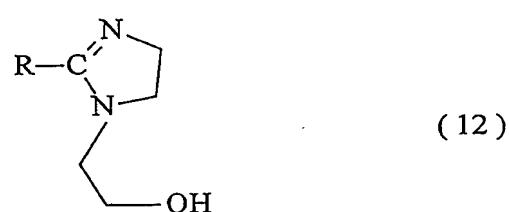
#### 比較例 2

2 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾールの代わりに、下記式 (11) で表されるジエチル (ベンゾトリアゾール - 1 - イル) イミノマロネート (ランカスター社製) とすることを除き実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。



## 比較例 3

5        2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-  
2H-ベンゾトリアゾールの代わりに、1-ヒドロキシエチル-2-オキシ-1, 3-イミダゾリンラウレートに代表される下記一般式(12)  
で表される1-ヒドロキシエチル-2-オキシ-1, 3-イミダゾリン  
C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub>アルカン酸エステル(アルカノエート)(モナ・インダストリ  
10 ー社製、モナゾリンC; レークランド社製、イミダゾリン120H等)  
とすることを除き実施例1と同様を行い、表1の結果を得た。



15        (式中、Rは-O-C(=O)-R'を表し、R'はC<sub>7</sub>~C<sub>15</sub>の直鎖状または分岐  
状のアルキル基を表す。)

表 1

	5 μm	4 μm	3 μm
実施例 1	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	○	△	×
比較例 3	△	×	×

以上の結果から、本発明の密着性向上剤を添加することにより、従来から知られているベンゾトリアゾールやイミダゾール類を用いる場合と比べて、基板に対する高い密着性が得られることが分る。また、本発明の密着性向上剤は、現像時剥れが特に問題とされるM○膜上でも有効であることがわかる。

さらに、実施例 1 の感光性樹脂組成物を室温下、6ヶ月間保管後、同様の試験を行ったところ、感度の劣化など観察されず、実施例 1 と同様の結果が得られ、保存安定性についても問題は無かった。

### 発明の効果

以上詳述したように、本発明は、一般式（1）で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物を感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤として用い、これを感光性樹脂組成物に添加することにより、現像時、エッチング時に見られるパターン剥れ、パターン倒れが無く、また、高密着性でかつ保存安定性の良い優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。この結果、本発明の感光性樹脂組成物を用いてF P Dなどを製造する際に、パターン剥れなどに起因による歩留まり低下を改善することができるという極めて優れた効果を得ることができる。

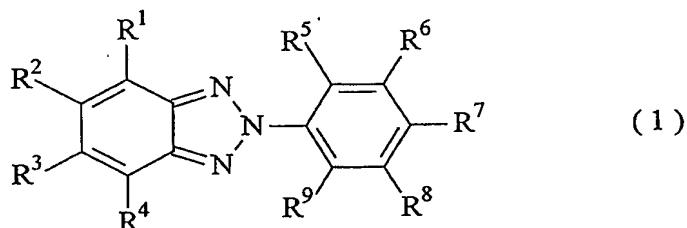
### 産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、ICやLSIなどの半導体集積回路素子、液晶表示素子などのFPDなどを製造する際ににおいて、エッチングマスク、イオン注入マスクなどを形成するレジスト材料として、またカラーフィルター製造時においては、カラーフィルターのフィルター形成材料として有用である。また、本発明の感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤は、感光性樹脂組成物に添加され、感光性樹脂組成物と半導体回路素子基板、FPD基板、カラーフィルター基板などの基板との密着性を向上させるために有用に用いられる。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物からなる感光性樹脂組成物用基板密着性向上剤。

5



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子またはC<sub>1～5</sub>のアルキル基を表し、R<sup>5</sup>～R<sup>9</sup>は、各々独立して、水素原子、水酸基、C<sub>1～10</sub>のアルキル基、アリール基、C<sub>7～12</sub>のアラルキル基、-R<sup>10</sup>COOR<sup>11</sup>、または-R<sup>10</sup>CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OHで、かつR<sup>5</sup>およびR<sup>9</sup>の少なくともいずれかが水酸基である基を表し、R<sup>10</sup>はC<sub>2～5</sub>のアルキレン基を表し、R<sup>11</sup>はC<sub>1～8</sub>のアルキル基を表し、nは2～20の整数を表す。)

10

2. アルカリ可溶性樹脂及び感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、該感光性樹脂組成物が請求の範囲第1項の一般式(1)で表されるN-フェニル-2H-ベンゾトリアゾール化合物の少なくとも1種を含有する感光性樹脂組成物。

15

3. 請求の範囲第2項記載の感光性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であり、感光剤がキノンジアジド基を含む化合物である感光性樹脂組成物。

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/004920
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> G03F7/085, 7/022
---

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-242256 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 August, 1992 (28.08.92), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 5-27426 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 February, 1993 (05.02.93), Full text (Family: none)	1-3
X	JP 6-118644 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 April, 1994 (28.04.94), Full text (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 22 April, 2004 (22.04.04)
--

Date of mailing of the international search report 11 May, 2004 (11.05.04)
---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office
--

Authorized officer
--------------------

Facsimile No.
---------------

Telephone No.
---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/004920

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-282544 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 November, 1989 (14.11.89), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2000-171968 A (Nagase Denshi Kagaku Kabushiki Kaisha), 23 June, 2000 (23.06.00), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 8-339087 A (Tokyo Oka Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 December, 1996 (24.12.96), Full text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' G03F7/085, 7/022

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
Int. Cl' G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-242256 A (富士写真フィルム株式会社) 1992. 08. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 5-27426 A (日立化成工業株式会社) 1993. 02. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-3
X	J P 6-118644 A (日立化成工業株式会社) 1994. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

伊藤 裕美

2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 1-282544 A (富士写真フィルム株式会社) 1989. 11. 14, 全文(ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-171968 A (ナガセ電子化学株式会社) 2000. 06. 23, 全文(ファミリーなし)	1-3
A	JP 8-339087 A (東京応化工業株式会社) 1996. 12. 24, 全文(ファミリーなし)	1-3